



OSVJEŽIMO ZNANJE

Uređuje: Kristijan Kovač



Definicija(e) pH

K. Kovač*

Rezovac, Pešta 6
33 000 Virovitica

Mjera kiselosti vodenih otopina, pH, upotrebljava se u kemiji dulje od stoljeća. Najčešće se povezuje s koncentracijom vodikovih iona, H^+ . Pozadina te fizičke veličine mnogo je dublja. O pH se više puta pisalo u *Kemiji u industriji* s različitih gledišta. Ovdje je ukratko iznesena definicija pH kao termodinamičke funkcije kiselosti.

POVIJESNA DEFINICIJA

Søren Peder Lauritz Sørensen 1909. uvodi *Wasserstoffionenexponent* kao mjeru kiselosti otopina i simbol p_H (p vjerojatno dolazi od njem. *Potenz* – moć, snaga, jakost):

$$p_H = p \frac{[H^+]}{c^\ominus} = -\lg \frac{c_{H^+}}{c^\ominus}$$

Ova se veličina, bazirana na koncentraciji, danas ponekad bilježi kao $p[H]$.

FORMALNA DEFINICIJA

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg \frac{\gamma_{m,H^+} m_{H^+}}{m^\ominus}$$

Aktivnost pojedine ionske vrste nije moguće mjeriti, stoga nije moguće neovisno izmjeriti pH.

Napomena:

Znakovi fizičkih veličina u pravilu su jednoslovčani (ne računajući indekse i druge slične oznake) i pišu se kurzivno. Znak pH sastoji se od dvaju slova i uvijek se piše uspravnim slovima.

PRAKTIČNA DEFINICIJA

Primarna metoda mjerenja pH pufera, uključuje Harnedovu ćeliju (bez prijenosa). S pomoću Harnedove ćelije određuju se pH primarnih i sekundarnih standarda:

$$Pt | H_2 | \text{pufer}, Cl^- | AgCl | Ag$$

$$-\lg(a_{H^+} \gamma_{m,Cl^-}) = \frac{E - E_{Ag|AgCl}^\ominus}{RT \ln 10 / F} + \lg \frac{m_{Cl^-}}{m^\ominus}$$

Simboli i kratice

c^\ominus, c	– (standardna) množinska koncentracija, $c^\ominus = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ – (standard) amount of substance concentration
m^\ominus, m	– (standardni) molalitet, $m^\ominus = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ – (standard) molality
p	– operator $px = -\lg x$ – operator
F	– Faradayeva konstanta, $F = 96\,485,33 \text{ C mol}^{-1}$ – Faraday constant
E^\ominus, E	– (standardna) elektromotorna sila – (standard) electromotive force
a	– aktivnost – activity
I_c	– koncentracijska ionska jakost – ionic strength based on concentration
I_m	– molalitetna ionska jakost – ionic strength based on molality
γ_m	– molalitetni aktivnosni koeficijent – activity coefficient based on molality
γ_c	– koncentracijski aktivnosni koeficijent – activity coefficient based on concentration
γ_\pm	– srednji aktivnosni ionski koeficijent – mean ionic activity coefficient
R	– plinska konstanta, $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ – gas constant
T	– temperatura – temperature
A, B, σ	– konstante u Debye-Hückelovoj jednadžbi – Debye-Hückel constants

I ovdje se pojavljuje koeficijent aktivnosti jedne ionske vrste, Cl^- , koji se računa prema Bates-Guggenheimovoj konvenciji, tj. slijedeći Debye-Hückelovu relaciju:

$$-\lg \gamma_{m,Cl^-} = \frac{A \sqrt{I_m / m^\ominus}}{1 + B \sigma \sqrt{I_m / m^\ominus}}$$

* Kristijan Kovač, dipl. ing.
e-pošta: kkovac@chem.pmf.hr

Tablica – Vrijednosti pH(PS) primarnih standarda pri 25 °C (moguća su mala odstupanja od danih vrijednosti, najviše zbog razlika u čistoći pufera)

Primarni standard	pH
zasićena otopina kalijeva hidrogen tartarata	3,557
kalijev dihidrogencitrat, $m = 0,05 \text{ mol kg}^{-1}$	3,776
kalijev hidrogenftalat, $m = 0,05 \text{ mol kg}^{-1}$	4,005
dinatrijev hidrogenfosfat, $m = 0,025 \text{ mol kg}^{-1}$ + kalijev dihidrogenfosfat, $m = 0,025 \text{ mol kg}^{-1}$	6,865
dinatrijev hidrogenfosfat, $m = 0,03043 \text{ mol kg}^{-1}$ + kalijev dihidrogenfosfat, $m = 0,008695 \text{ mol kg}^{-1}$	7,413
dinatrijev tetraborat, $m = 0,01 \text{ mol kg}^{-1}$	9,180
natrijev hidrogenkarbonat, $m = 0,025 \text{ mol kg}^{-1}$ + natrijev karbonat, $m = 0,025 \text{ mol kg}^{-1}$	10,012

MJERENJE pH STAKLENOM ELEKTRODOM

Vodikova elektroda $\text{Pt}|\text{H}_2$, iako najboljih metroloških karakteristika, nije praktična za upotrebu, a obično je i pogreška koja se unosi u rezultat pri mjerenju zbog vanjskih ili unutarnjih čimbenika puno veća od koristi koju bi mogla donijeti primjena vodikove elektrode.

Najčešće primjenjivana elektroda selektivno osjetljiva na ione H^+ jest staklena elektroda koja se sastoji od unutarnje referentne elektrode (npr. kalomel ili $\text{Ag}|\text{AgCl}$) i vanjske tanke staklene membrane potencijala ovisnog o pH otopine.

Druga, vanjska referentna elektroda, obično je sparena sa staklenom u kombiniranu elektrodu. Prije mjerenja elektroda se

kalibrira jednim standardnim puferom (kalibracija u jednoj točki), dvama puferima (kalibracija u dvjema točkama) ili s više pufera.

$\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl(aq)}|\text{otopina}|\text{staklena elektroda}$

Odziv staklene elektrode, uz odstupanje od Nernstova nagiba α (u pravilu $\alpha < 1$):

$$E = E^\ominus - \alpha \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH}.$$

VEZA IZMEĐU pH i KONCENTRACIJE H^+

Uzevši u obzir aproksimacije i okolnosti mjerenja, uz male ionske jakosti ($I_c < 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ili $I_m < 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$) i otopine koje nisu pretjerano kisele ili lužnate ($2 < \text{pH} < 12$), za vodene otopine vrijedi približenje

s obzirom na molalitet:

$$\text{pH} \approx -\lg \left(\gamma_{m,\pm} \frac{m(\text{H}^+)}{m^\ominus} \right) \pm 0,02$$

s obzirom na koncentraciju:

$$\text{pH} \approx -\lg \left(\gamma_{c,\pm} \frac{[\text{H}^+]}{c^\ominus} \right) \pm 0,02$$

Odstupanje između pH i $\text{p}[\text{H}]$ to je veće što se otopina po sastavu više razlikuje od standardnih pufera. Ipak, pH može biti mjeren ili računat za vodene otopine visokih ionskih jakosti, tešku vodu (D_2O) i smjese vode i organskih otapala. Za takve sustave IUPAC je izdao posebne preporuke.

Literatura

Definicija pH i mjerni standardi

- S. P. L. Sørensen, Enzymstudien. II. Mitteilung. Über die Messung und die Bedeutung der Wasserstoffionenkoncentration bei enzymatischen Prozessen, *Biochemische Zeitschrift* **21** (1909) 131–304.
- E. R. Cohen et al., Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, 3. izd. RSC Publishing, Cambridge, 2007.
- P. Buck et al., Measurement of pH. Definition, Standards, and Procedures (IUPAC Recommendations 2002), *Pure. Appl. Chem.* **74** (2002) 2169–2200.
- Y. Marcus, Determination of pH in Highly Saline Waters, *Pure. Appl. Chem.* **61** (1989) 1133–1138.
- P. R. Mussini et al., Reference value standards and primary standards for pH measurements in D_2O and aqueous–organic solvent mixtures: New accessions and assessments (Technical Report), *Pure. Appl. Chem.* **69** (1997) 1007–1014.